

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158005

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

C04B 35/52

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 09-224202

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1997

(72)Inventor : ISHII YOSHITO
NISHIDA TATSUYA
FUJITA ATSUSHI
YAMADA KAZUO

(30)Priority

Priority number : 08209713
08264265Priority date : 08.08.1996
04.10.1996

Priority country : JP

JP

(54) GRAPHITE PARTICLE, ITS PRODUCTION, GRAPHITE PASTE USING THE SAME, NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide graphite particles having excellent rapid charge and discharge characteristics and cycle characteristics which are suitable for a lithium secondary cell, to provide graphite particles showing small irreversible capacity for a first cycle and excellent cycle characteristics which are suitable for a lithium secondary cell, and to provide a producing method of graphite particles and a graphite paste and a lithium secondary cell using the particles.

SOLUTION: The graphite particles are produced by aggregating or bonding plural planer particles having orientation planes nonparallel to each other, ≤ 5 aspect ratio and $\leq 8 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area. The graphite particles are produced by mixing a graphite or an aggregate which can be graphitized, with a binder which can be graphitized with addition of a graphite catalyst by 1 to 50wt.%, and calcining and pulverizing. An org. binder and solvent are mixed to the obtd. graphite particles to obtain a graphite paste. The lithium secondary cell is produced by applying the graphite paste on an electric collector to form a body of a negative electrode for a lithium secondary cell, disposing the obtd. electrode to face a positive electrode through a separator, and injecting an electrolytic liquid around the electrodes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3285520

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158005

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04 1 0 1 B
C 0 4 B 35/52		H 0 1 M 4/02 A
H 0 1 M 4/02		4/04 A
4/04		4/58
4/58		4/62 Z

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-224202	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月6日	(72) 発明者	石井 義人 茨城県日立市鉾川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(31) 優先権主張番号	特願平8-209713	(72) 発明者	西田 達也 茨城県日立市鉾川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(32) 優先日	平8(1996) 8月8日	(72) 発明者	藤田 淳 茨城県日立市鉾川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦
(31) 優先権主張番号	特願平8-264265		
(32) 優先日	平8(1996) 10月4日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

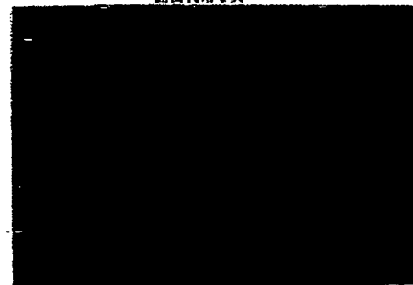
(54) 【発明の名称】 黒鉛粒子、黒鉛粒子の製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

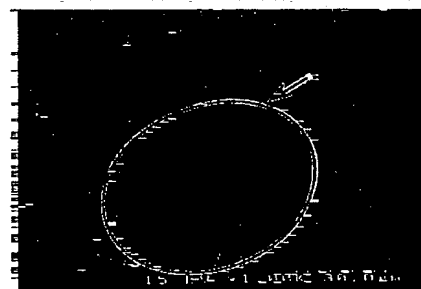
【課題】 急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子、該黒鉛粒子の製造法、該黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト及びリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させる、アスペクト比を5以下とする又は比表面積を $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下とする黒鉛粒子。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1〜50重量%添加して混合し、焼成した後粉碎する前記黒鉛粒子の製造法。前記黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペースト、この黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極。このリチウム二次電池用負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池。

図面代用写真



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子。

【請求項2】 黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項1記載の黒鉛粒子。

【請求項3】 アスペクト比が5以下である黒鉛粒子。

【請求項4】 アスペクト比が1.2～5である請求項3記載の黒鉛粒子。

【請求項5】 黒鉛粒子の集合体からなる請求項3又は4記載の黒鉛粒子。

【請求項6】 比表面積が $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛粒子。

【請求項7】 比表面積が $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項6記載の黒鉛粒子。

【請求項8】 黒鉛粒子が扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなるものである請求項6又は7記載の黒鉛粒子。

【請求項9】 黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項6、7又は8記載の黒鉛粒子。

【請求項10】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の黒鉛粒子の製造法。

【請求項11】 請求項1～9のいずれかに記載の黒鉛粒子又は請求項10の方法で製造された黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペースト。

【請求項12】 請求項11記載の黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極。

【請求項13】 請求項12記載のリチウム二次電池用負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な黒鉛粒子、黒鉛粒子の製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るための黒鉛粒子、黒鉛粒子の製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト及びリチウム二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来の技術】従来黒鉛粒子は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉砕した黒鉛粒子などがある。これらの黒鉛粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、

負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉砕により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいために、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、急速充放電特性が悪くなる傾向にある。さらに、アスペクト比が大きい鱗状の黒鉛粒子は、比表面積が大きい場合によっては得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きいばかりでなく、集電体との密着性が悪く、多くのバインダが必要となる問題点がある。集電体との密着性が悪いと、集電効果が低下し、放電容量、急速充放電特性、サイクル特性等が低下する問題がある。そこで、リチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性が向上できる黒鉛粒子が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～5に記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項6及び7に記載の発明は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項8及び9に記載の発明は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。

【0005】請求項10記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子の製造法を提供するものである。請求項11記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛ペーストを提供するものである。

【0006】請求項12記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル

目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項13記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れた又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れた若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0007】

【発明を解決するための手段】本発明は、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子に関する。また、本発明は、前記黒鉛粒子が、アスペクト比が5以下である黒鉛粒子に関する。また、本発明は、前記黒鉛粒子が黒鉛粒子の集合体からなる黒鉛粒子に関する。また、本発明は黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である黒鉛粒子に関する。また、本発明は、前記黒鉛粒子のアスペクト比が1.2～5である黒鉛粒子に関する。また、本発明は、比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下である黒鉛粒子に関する。また、本発明は、前記比表面積が $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ である黒鉛粒子に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子が扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である黒鉛粒子に関する。

【0008】また、本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することを特徴とする黒鉛粒子の製造法に関する。また、本発明は、前記のいずれかの黒鉛粒子若しくは上記の方法で製造された黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペーストに関する。また、本発明は、上記の黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極に関する。さらに、本発明は、上記のリチウム二次電池用負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粒子は、その特徴から大きく3つに分けられる。本発明の第1の黒鉛粒子は、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させたものである。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろって集合している状態をいう。

【0010】この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子が、タール、

ビッチ等のバインダーを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはいるが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましい。個々の扁平状の粒子の大きさとしては、粒径で $1\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の $2/3$ 以下であることが好ましい。

【0011】該黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛結晶が配向し難く、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。なお、図1に本発明の黒鉛粒子の一例の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。図1において、(a)は本発明になる黒鉛粒子の外表面の走査型電子顕微鏡写真、(b)は黒鉛粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a)においては、細かな鱗片状の黒鉛粒子が数多く、それらの粒子の配向面を非平行にして結合し、黒鉛粒子を形成している様子が観察できる。

【0012】本発明の第2の黒鉛粒子は、アスペクト比が5以下であるものである。この黒鉛粒子は、集電体上で粒子が配向し難い傾向があり、上記と同様にリチウムを吸蔵・放出し易くなる。アスペクト比は1.2～5であることが好ましい。アスペクト比が1.2未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、導電性が低下する傾向にある。同様の理由で、より好ましい範囲は1.3以上である。一方、黒鉛粒子のアスペクト比の上限としては、3以下であることがより好ましい。アスペクト比がこれより大きくなると、急速充放電特性が低下し易くなる傾向がある。従って、特に好ましいアスペクト比は1.3～3である。なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 A/B で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に100個の黒鉛粒子を選択し、 A/B を測定し、その平均値をとったものである。

【0013】前記第1の黒鉛粒子においては、アスペクト比が5以下のものが好ましく、アスペクト比が1.2～5のものがより好ましく、1.3～3のものがさらに好ましい。また、前記第2の黒鉛粒子としては、より小さい黒鉛粒子の集合体又は結合体であることが好ましい。

【0014】本発明の第3の黒鉛粒子は、比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものである。比表面積は、好ましくは $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下とされる。該黒鉛粒子を負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができ、また、第一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が、 $8\text{m}^2/\text{g}$

を超えると、得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの結着剤が必要になるという問題がある。得られるリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性等がさらに良好な点から、比表面積は、 $1.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積の測定は、BET法（窒素ガス吸着法）などの既知の方法をとることができる。第3の黒鉛粒子においては、第1の黒鉛粒子のように扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子であることが好ましく、また、第2の黒鉛粒子のようにアスペクト比が5以下のものが好ましく、アスペクト比が $1.2 \sim 5$ のものがより好ましく、 $1.3 \sim 3$ のものがさらに好ましい。

【0015】さらに、本発明で用いる各黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.38 \AA 以下が好ましく、 3.37 \AA 以下であることがより好ましい。 c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 500 \AA 以上が好ましく、 1000 \AA 以上であることがより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が小さくなると、放電容量が大きくなる傾向があり、好ましい。

【0016】本発明の上記各黒鉛粒子の製造法に特に制限はないが、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することにより得ることができる。これにより、黒鉛化触媒の抜けた後に細孔が生成され、本発明の黒鉛粒子の良好な特性を与える。また、上記各黒鉛粒子は、黒鉛又は骨材とバインダとの混合方法、バインダ量等の混合割合の調整、焼成後の粉砕条件等を適宜選択することにより調整することもできる。

【0017】黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0018】さらに黒鉛化触媒としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素または硼素の炭化物または酸化物が好ましい。これらの黒鉛化触媒の添加量は、得られる黒鉛粒子に対して好ましくは $1 \sim 50$ 重量%、より好ましくは $5 \sim 40$ 重量%の範囲、さらに好ましくは $5 \sim 30$ 重量%の範囲とされ、 1 重量%未満であると黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり黒鉛の結晶の発達が悪くなる傾向にあり、一方 50 重量%を超えると均一に混合することが困難で作業性が悪くなる傾向にある。

【0019】バインダとしては、例えば、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、扁平状の黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、 $5 \sim 80$ 重量%添加することが好ましく、 $10 \sim 80$ 重量%添加することがより好ましく、 $15 \sim 80$ 重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易いという傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行われるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0020】次に上記の混合物を焼成し、黒鉛化処理を行う。なお、この処理の前に上記混合物を所定形状に成形しても良い。さらに、成形後、黒鉛化前に粉砕し、粒径を調整した後、黒鉛化を行っても良い。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス雰囲気中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、 2000°C 以上が好ましく、 2500°C 以上であることがより好ましく、 $2800^\circ\text{C} \sim 3200^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があると共に添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が、作製する黒鉛粒子中に残存すると、放電容量が低下する。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0021】次に、得られた黒鉛化物を粉砕することが好ましい。黒鉛化物の粉砕方法は、特に制限はないが、例えばジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法をとることができる。粉砕後の粒径は、平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径が大きくなりすぎる場合は作製する電極の表面に凹凸ができ易くなる傾向がある。なお、本発明において平均粒径は、レーザー回折粒度分布計により測定することができる。

【0022】本発明は、上記に示す工程を経ることにより、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させることができ、またアスペクト比が5以下の黒鉛粒子を得ることができ、さらに比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の黒鉛粒子を得ることができる。

【0023】本発明の黒鉛ペーストは、前記黒鉛粒子、有機系結着剤及び溶剤を含む材料を混合して作製される。有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。本発明においてイオン伝導率の大きな高分子化合物として

は、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。これらの中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0024】黒鉛粒子と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粒子100重量部に対して、有機系結着剤を3~10重量部用いることが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、N-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、黒鉛ペーストに対して、30~70重量%用いられることが好ましい。

【0025】本発明のリチウムイオン電池用負極は、前記の各黒鉛粒子を使用することを特徴とする。このリチウムイオン電池用負極は、前記黒鉛ペーストを、シート状、ペレット状等の形状に成形することにより得ることができる。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化してもよい。このようにして得られた負極はセパレータを介して正極を対向して配置し、かつ電解液を注入することにより、従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池に比較して、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ不可逆容量が小さいリチウム二次電池を作製することができる。

【0026】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液を使用することができる。

【0027】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図2に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図2に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2が、ポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ね合わせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶7へ固定されている。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を引用し説明する。

実施例1

(1) 黒鉛粒子の調整

平均粒径が $10\mu\text{m}$ のコークス粉末70重量部、タールピッチ20重量部、酸化鉄10重量部及びコールタール20重量部を混合し、 100°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成したのち粉碎し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が多数、配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1.8であった。また得られた黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.360\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。さらにBET法による比表面積は $3.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0029】(2) リチウム二次電池の作製

図2に示す形状のリチウム二次電池を以下のようにして作製した。正極活物質として LiCoO_2 を88重量%、導電剤として平均粒径が $1\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛を7重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量%添加して、これにN-メチル2-ピロリドン(ペーストの50重量%、以下の例でも同様の割合を添加)を加え混合して正極合剤のペーストを調整した。同様に負極活物質として(1)で得た黒鉛粉末90重量%及び結着剤としてPVDFを10重量%添加して、これにN-メチル2-ピロリドン(ペーストの50重量%、以下の例でも同様の割合を添加)を加え混合して負極合剤のペーストを得た。

【0030】次に正極合剤のペーストを厚みが $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、その後 120°C で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成形して厚みを $190\mu\text{m}$ とした。単位面積当りの正極合剤塗布量は $49\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、幅が40mmで長さが285mmの大きさに切り出して正極1を作製した。但し、正極1の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブ4を超音波接合によって圧着している。

【0031】一方、負極合剤のペーストを厚みが $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、その後 120°C で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成形して厚みを $175\mu\text{m}$ とした。単位面積当りの負極合剤塗布量は $20\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、幅が40mmで長さが290mmの大きさに切り出して負極2を作製した。これを正極1と同様に、負極2の両端の長さ10mmの部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、こ

の一方に負極タブ5を超音波接合によって圧着した。

【0032】セパレータ3は、厚みが $25\mu\text{m}$ で幅が 4mm のポリエチレン製の微孔膜を用いた。次いで図2に示すように正極1、セパレータ3、負極2及びセパレータ3の順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを単三サイズの電池缶7に挿入して、負極タブ5を缶底溶接し、正極蓋6をかしめるための絞り部を設けた。この後体積比で1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解させた電解液(図示せず)を電池缶7に注入した後、正極タブ4を正極蓋6に溶接した後、正極蓋6をかしめてリチウム二次電池を得た。得られたリチウム二次電池を用いて、充放電電流 300mA 、充電終止電圧を 4.15V 及び放電終止電圧 2.8V で充放電を繰り返した。また、充放電電流を 300mA から 900mA の範囲で変化させ、急速充放電も行った。その結果を図3及び図4に示す。

【0033】実施例2

平均粒径が $10\mu\text{m}$ のコークス粉末70重量部、タールピッチ10重量部、酸化鉄2重量部及びコールドタル20重量部を混合し、 100°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成したのち粉碎し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。電子顕微鏡で得られた黒鉛粒子を観察した結果、扁平状の粒子が多数、配向面が非平行となるように集合又は結合して形成された黒鉛粒子であることが確認された。得られた黒鉛粒子を100個任意に選出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、 4.8 であった。また得られた黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.363\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。さらにBET法による比表面積は $4.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。得られた黒鉛粒子を実施例1と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を行った。その結果を図3及び図4に示す。

【0034】比較例1

平均粒径が $20\mu\text{m}$ のコークス粉末を窒素雰囲気中で 2800°C で焼成し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子は、アスペクト比の平均値が 6 、比表面積は $11\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.365\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 800\AA の鱗状黒鉛であった。得られた鱗状黒鉛を実施例1と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を行った。その結果を図3及び図4に示す。

【0035】本発明の実施例1及び2と比較例1で得たリチウム二次電池のリチウムの吸蔵・放出に関する比較試験結果を下記に示す。図3は、リチウム二次電池の充放電を繰り返して行った際の電池の放電容量と充放電サイクル回数の関係を示すグラフである。図3における9は

実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量、10は実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量及び11は比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量を示す。

【0036】図3において実施例1で得たリチウム二次電池の最高の放電容量は 750mAh であり、 500 サイクル目における放電容量の最高容量に対する容量低下率は 8% であった。実施例2で得たリチウム二次電池の最高の放電容量は 720mAh であり、 500 サイクル目における放電容量の最高容量に対する容量低下率は 12% であった。また比較例1で得たリチウム二次電池の最高の放電容量は 650mAh であり、 500 サイクル目における放電容量の最高容量に対する容量低下率は 31% であった。

【0037】さらに図4に急速充放電を行った場合の充放電電流と放電容量の関係を示す。12は実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量、13は実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量及び14は比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量を示す。充放電電流 900mA において、実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量が 630mAh 、実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量が 520mAh であるのに対して、比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量は 350mAh であった。これらの充放電電流 300mAh における放電容量に対する容量低下率は、実施例1で得たリチウム二次電池は 16% 、実施例2で得たリチウム二次電池は 28% 及び比較例1で得たリチウム二次電池は 46% であった。実施例1、2及び比較例1の試験結果により、本発明の実施例になるリチウム二次電池は、高容量で、充放電のサイクル特性に優れ、急速充放電特性を有することが確認された。

【0038】実施例3

平均粒径が $10\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、タールピッチ20重量部、炭化ケイ素10重量部及びコールドタル20重量部を混合し、 100°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成した後粉碎し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を作製した。得られた黒鉛粒子を100個任意に選出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、 1.5 であった。また得られた黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $2.9\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.360\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。さらに得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

【0039】次いで得られた黒鉛粒子90重量%にN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練し、黒鉛ペーストを得た。この黒鉛ペーストを厚さが $10\mu\text{m}$ の圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥して、面圧 490MPa

(0.5トン/cm²)の圧力で圧縮成形し、試料電極とした。黒鉛粒子層の厚さは75 μ m及び密度は1.5g/cm³とした。

【0040】作製した試料電極を3端子法による定電流充放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。図5はこのリチウム二次電池の概略図であり、試料電極の評価は、図5に示すようにガラスセル15に、電解液16としてLiPF₆をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)(ECとDMCは体積比で1:1)の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極(負極)17、セパレータ18及び対極(正極)19を積層して配置し、さらに参照極20を上部から吊るしてリチウム二次電池を作製して行った。なお、対極19及び参照極20には金属リチウムを使用し、セパレータ18にはポリエチレン微孔膜を使用した。得られたリチウム二次電池を用いて試料電極17と対極19の間に、試料電極の面積に対して、0.3mA/cm²の定電流で5mV(V vs. Li/Li⁺)まで充電し、1V(V vs. Li/Li⁺)まで放電する試験を繰り返した。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量、不可逆容量及び50サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。また、急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.3、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表2に示す。

【0041】実施例4

平均粒径が10 μ mのコークス粉末50重量部、タールピッチ10重量部、炭化ケイ素5重量部及びコールタール10重量部を混合し、100℃で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で2800℃で焼成した後粉碎し、平均粒径が20 μ mの黒鉛粒子を作製した。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、4.5であった。また得られた黒鉛粒子のBET法による比表面積は、4.9m²/gであり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離d(002)は3.362Å及び結晶子の大きさL_c(002)は1000Å以上であった。さらに得られた黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

【0042】以下実施例3と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例3と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量、不可逆容量及び50サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量

を示す。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.3、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表2に示す。

【0043】実施例5

平均粒径が10 μ mのコークス粉末50重量部、タールピッチ5重量部及びコールタール5重量部を混合し、100℃で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で2800℃で焼成した後粉碎し、平均粒径が20 μ mの黒鉛粒子を作製した。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、5であった。また得られた黒鉛粒子のBET法による比表面積は、6.3m²/gであり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離d(002)は3.368Å及び結晶子の大きさL_c(002)は700Åであった。さらに得られた黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

【0044】以下実施例3と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例3と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量、不可逆容量及び50サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.3、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表2に示す。

【0045】比較例2

平均粒径が22 μ mのコークス粉末を窒素雰囲気中で2800℃で焼成して、平均粒径が20 μ mの黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子は、アスペクト比の平均値が7、BET法による比表面積が8.5m²/g、X線広角回折による結晶の層間距離d(002)が3.368Å及び結晶子の大きさL_c(002)が800Åの鱗状の黒鉛であった。

【0046】以下実施例3と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例3と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量、不可逆容量及び50サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.3、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表2に示す。

【0047】☆

【表1】

表 1

項 目		実施例3	実施例4	実施例5	比較例2
第1サイクル目	充電容量 (mAh/g)	370	375	363	366
	放電容量 (mAh/g)	335	325	302	294
	不可逆容量 (%)	9.5	13.3	16.8	19.7
50サイクル目放電容量 (mAh/g)		320	300	265	220

★

【0048】☆

【表2】

表 2

項 目		実施例3	実施例4	実施例5	比較例2
放電容量 (mAh/g)	放電電流 0.3mA/cm ² 時	335	325	302	294
	放電電流 2.0mA/cm ² 時	330	319	288	280
	放電電流 4.0mA/cm ² 時	312	292	245	219
	放電電流 6.0mA/cm ² 時	280	220	180	105

★

【0049】表1及び表2に示されるように、本発明の実施例で得られたリチウム二次電池は放電容量が大きく、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性及び急速放電特性に優れることが明らかである。

【0050】

【発明の効果】請求項1～5における黒鉛粒子は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子である。請求項6及び7における黒鉛粒子は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子である。請求項8及び9における黒鉛粒子は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子であ

る。

【0051】請求項10における方法により得られる黒鉛粒子は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子である。請求項11における黒鉛ペーストは、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛ペーストである。

【0052】請求項12におけるリチウム二次電池用負極は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ

若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極である。請求項13におけるリチウム二次電池は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性に優れ若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる黒鉛粒子の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、(a)は粒子の外表面の写真、(b)は粒子の断面の写真である。

【図2】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図である。

【図3】放電容量と充放電サイクル回数の関係を示すグラフである。

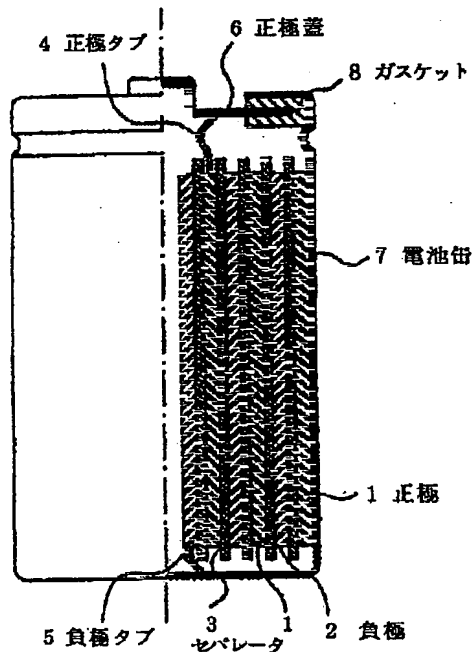
【図4】放電容量と充放電電流の関係を示すグラフである。

【図5】実施例3、4、5及び比較例2で、充放電特性及び不可逆容量の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

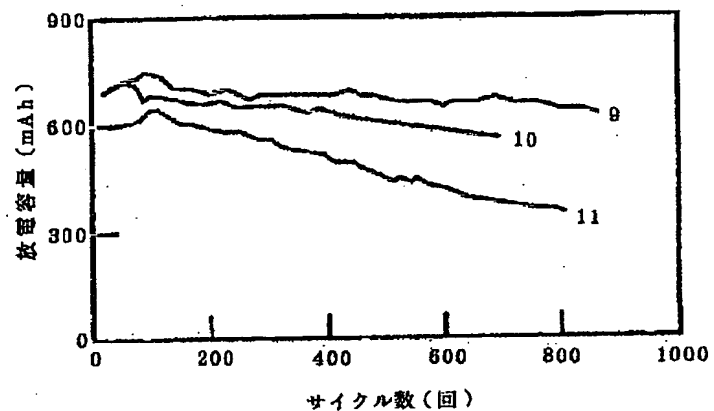
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガasket
- 9 実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量
- 10 実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量
- 11 比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量
- 12 実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量
- 13 実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量
- 14 比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量
- 15 ガラスセル
- 16 電解液
- 17 試料電極(負極)
- 18 セパレータ
- 19 対極(正極)
- 20 参照極

【図2】



【図3】



- 9 実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量
- 10 実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量
- 11 比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量

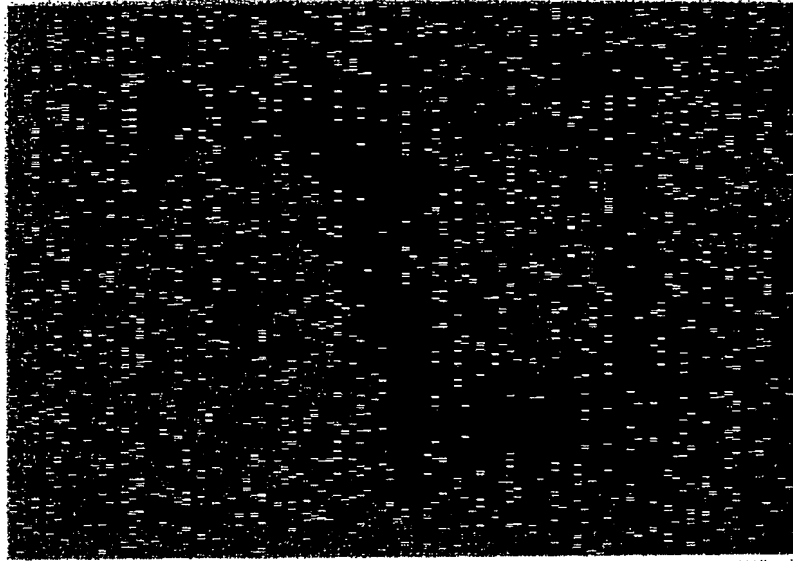
BEST AVAILABLE COPY

(10)

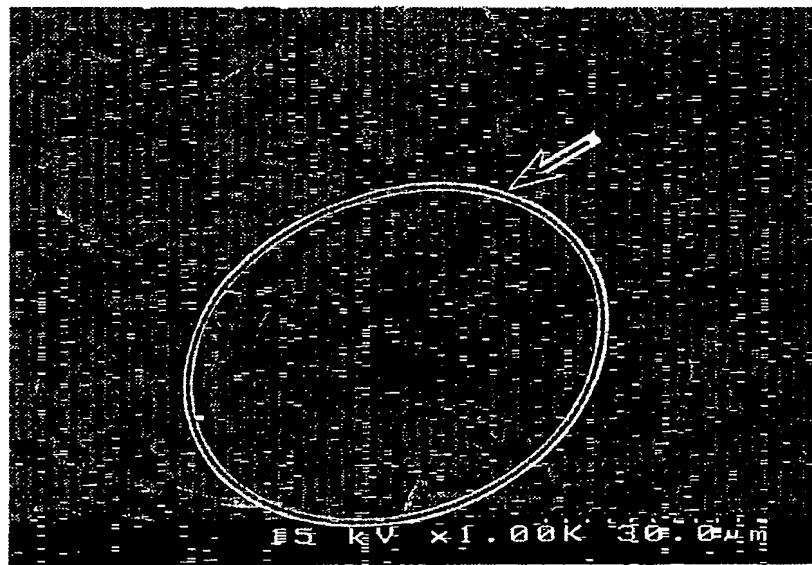
特開平10-158005

【図1】

図面代用写真

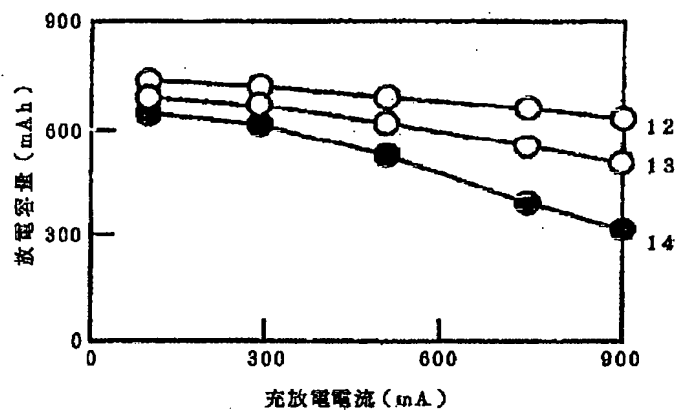


(a)



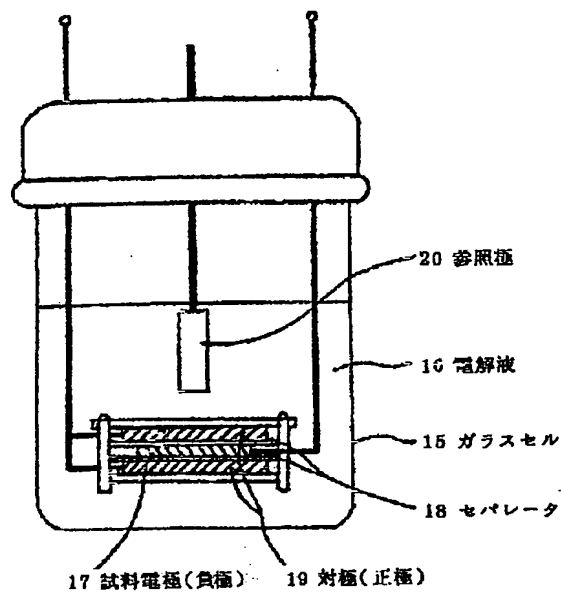
(b)

【図4】



- 12 実施例1で得たリチウム二次電池の放電容量
 13 実施例2で得たリチウム二次電池の放電容量
 14 比較例1で得たリチウム二次電池の放電容量

【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01M 4/62

10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

C04B 35/52

Z

A

(72)発明者 山田 和夫

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)